

# LEED (低速電子線回折) による KCl (100) および MgO (100) 表面の研究

西守 克巳\*・徳高 平蔵\*・井上健太郎\*・石原 永伯\*

(1973 年 5 月 1 日 受 理)

## Studies of KCl (100) and MgO (100) Surfaces by Low Energy Electron Diffraction

Katsumi NISHIMORI\*, Heizo TOKUTAKA\*,  
Kentaro INOUE\*, and Naganori ISHIHARA\*,

(Received May 1, 1973)

### Abstract

The apparatus for LEED intensity measurement was made. After selecting a LEED spot through an eye-piece of the telescope, the intensity measurement can be carried out for this spot only by tilting a reflecting mirror.

Using an above apparatus, the air cleaved (100) KCl and MgO surfaces were observed. Following T. N. Rhodin's theory<sup>5)</sup> these freshly cleaved surfaces have shown super periodic structures. However, after annealing at 300°C or electron bombardment, these (100)KCl surfaces have shown simple cubic structures.

### 1. ま え が き

固体表面あるいは薄膜のエピタキシャル成長などの研究手段として LEED (低速電子線回折) が用いられることはよく知られている。<sup>1)2)</sup> LEED では電子の到達距離が表面からわずか数原子層にすぎないので、結晶のバルクとしての構造を観察するより、表面、あるいは薄膜の原子の配列構造を観察するのに最も適している。

普通 LEED では結晶からの回折パターンと、その回折スポットの入射電子ビームの加速電圧依存性を観察して結晶表面の配列状態を調べることが行なわれている。我々は、特に、その回折スポットの Intensity の電圧依存性を定量的に把握するため、望遠鏡と光電子増倍管を組み合わせた、LEED spot Intensity-Voltage (I-V) 測定装置を製作した。

この報告では、まず I-Vカーブに於ける Bragg ピ

ークからはずれた分数次オーダーのピークの発生することの原理的な説明を述べ、次に製作した I-Vカーブ測定装置の概略を示し、そしてそれを用いて行なった測定例とその検討を述べる。特に空気中劈開した KCl と MgO の (100) 面からの (0 0) ビームの I-Vカーブを比較した場合、MgO に比べて KCl の表面構造は大変に不安定であることがこの実験からも結論される<sup>3)</sup>。

### 2. 理 論

格子面間隔  $d$  を有する平行な格子面に入射角  $\theta$  で入射する波長  $\lambda$  の電子波の反射は Bragg の条件によって  $2d\sin\theta = n\lambda$  の時結晶からの回折線は強め合い、この時 I-Vカーブは Intensity のピークを示す。ここで  $n$  は整数である。ところで実験結果では、時には  $n$  が分数であるような入射電子の加速電圧に於いてもピークが見られ

\* 電子工学科 Department of Electronics

ることがある。この現象を J.J.Lander<sup>4)</sup> 及び T.N.-Rhodin<sup>5)</sup> により説明すると、まず J.J.Lander は一般の (hk) スポットの構造因子について次の式を提案した。

$$F_{hk}(\lambda, \theta_{hk}) = \sum_j t_j(\tau) f_j(\lambda, \theta_{hk}) \exp 2\pi i \left[ hx_j + ky_j + (1 + \theta_{hk}) \frac{z_j}{\lambda} \right], \quad (1)$$

ここで  $t_j(\tau)$  は入射電子の格子面から次の格子面への透

過因子である。 $f_j(\lambda, \theta_{hk})$  は単位格子内の  $j$  番目の原子の電子波長  $\lambda$  における角度  $\theta_{hk}$  に於ての散乱因子である。最後に  $x_j, y_j, z_j$  は単位胞に於ての  $j$  番目の原子の位置である。

この Lander の式を Fig. 1a に示すような2種の格子面の繰返し構造をもつと仮定する結晶モデルに適用すると、T. N. Rhodin<sup>5)</sup> により構造因子  $F(\lambda)$  は次式の

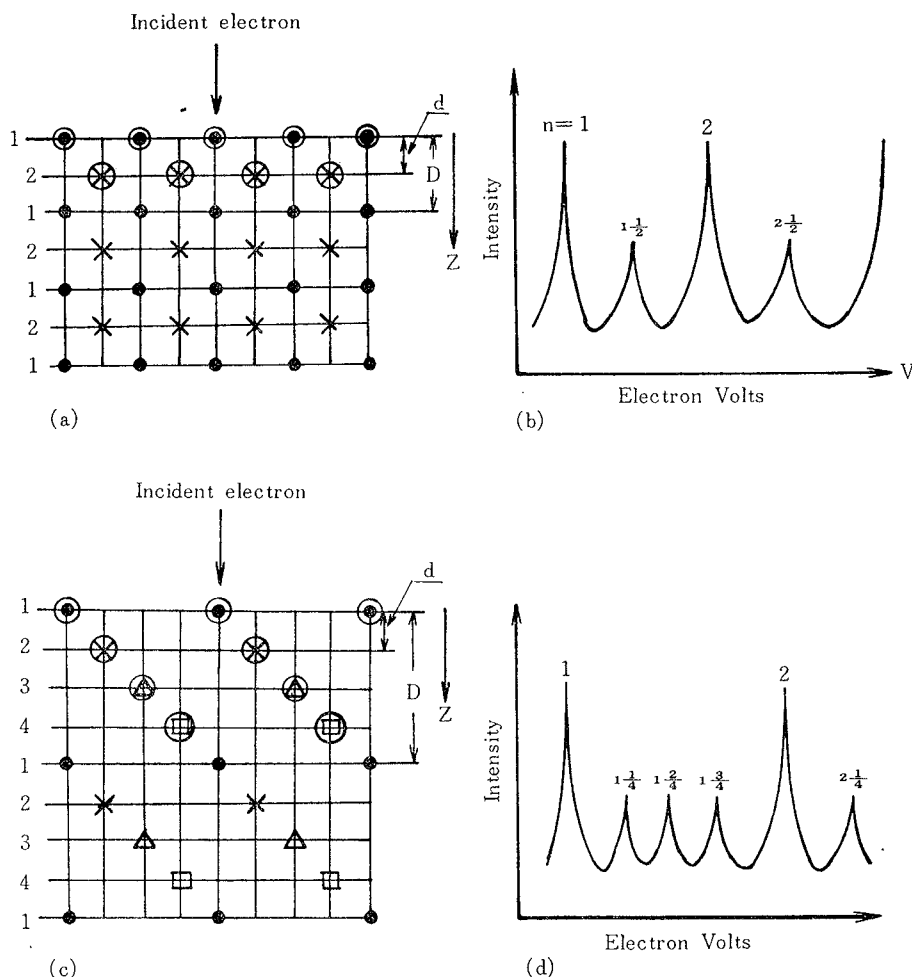


Fig. 1 (a) A schematic view of a crystal with two repeating layers. The surface atoms are circled.  $D$  is the distance perpendicular to the surface between identical layers,  $d = 1/2 D$  is the distance between adjacent layers.  
 (b) For the case of (a), intensity vs. wave length calculated from eq. (3).  
 (c) A schematic view of a crystal with four repeating layers. The surface atoms are circled.  $D$  is the distance perpendicular to the surface between identical layers and  $d = 1/4 D$  is the distance between adjacent layers.  
 (d) For the case of (c), intensity vs. wave length drawn with the same idea of (a).

ように書くことができる。

$$F(\lambda) \propto \frac{1 + K^2(\lambda) \exp(2\pi i D / \lambda_e)}{1 - \tau^2(\lambda) \exp(4\pi i D / \lambda)} f(\lambda). \quad (2)$$

スポットの Intensity  $I(\lambda)$  は

$$I(\lambda) = |F(\lambda)|^2, \text{ とあらわされるから}$$

$$I(\lambda) \propto \left| \frac{1 + K^2(\lambda) \exp(2\pi i D / \lambda_e)}{1 - \tau^2(\lambda) \exp(4\pi i D / \lambda)} \right|^2 |f(\lambda)|^2 \quad (3)$$

となる。ここで、 $D$ は繰り返し格子面間隔であり、Fig. 1a の例では  $2d$  である。そして、 $\lambda$  と  $\tau$  はそれぞれ結晶を入射電子が通過する時の波長と透過係数であるが、 $\lambda_e$  は Fig. 1a に示すように特に表面の2層がそれ以下の層と違うということからくるところの、電子がその2層を通過する時の電子の有効波長である。また、

$$K^2(\lambda) = \tau^2 s_2(\lambda) / \tau^2 s_1(\lambda), \quad (4)$$

であり、 $\tau s_2$ ,  $\tau s_1$  も表面の2層を通過する時のそれぞれ第1, 第2層での透過係数である。ここで、 $K$  と  $\lambda_e$  を適当に選ぶことにより Fig. 1b に示すような  $1/2$  オーダーのピークを発生させることができる。このモデルを拡張して Fig. 1c に示すような場合に適用すると Fig. 1d に示すように  $1/4$  オーダーのピークを得ることもできる。

### 3. 実験装置

本実験に於ては日電 Varian 社の display-type の LEED 装置を用いた。その概観を Fig. 2 に示す。ここで用いたスポット Intensity 測定用光学系は、測定に際して目指すスポット以外の光が光電子増倍管へ達しないように若干の改良を加えた。Fig. 3 にその概観を示す。すなわち望遠鏡の接眼レンズと対物レンズの間に光軸を  $90^\circ$  転向させる鏡を内蔵した真鍮製のケースを取り付けた。 $L_1$  は LEED のスポットを観察する時に用いる凸レンズであってこれにより約45cm前にあるスポットがアイピースにより肉眼で観察できる。また図のC面にはスポットに照準を合わせるための十字線を入れてある。鏡は可動にして肉眼で観察する時には上に上げ、光電子増倍管で測定する時には下げる。レンズ  $L_1$ ,  $L_2$  を通って鏡、または  $L_3$  に達する光は回折スポット以外の光を含んでいるので、これらの光のうち回折スポットの光だけを

光電子増倍管へ導くため、aperture を設けた。

以上に述べた装置により鏡を上に乗上げて肉眼でアイピースを通して回折スポットに照準を合わせ、十字線の中央と回折スポットの中心が一致する状態で鏡を下げると

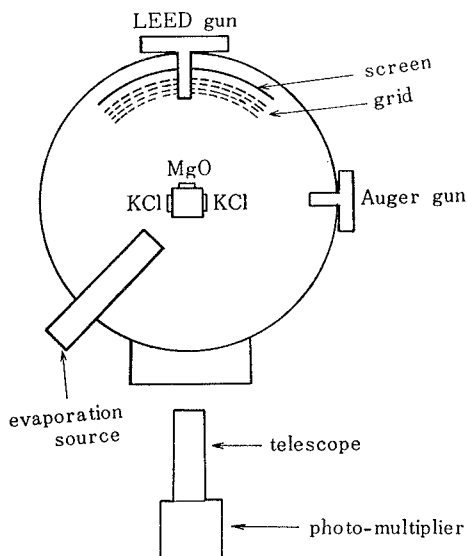


Fig. 2 Schematic diagram of the LEED-Auger apparatus with a relative position of an Intensity-Voltage instrument.

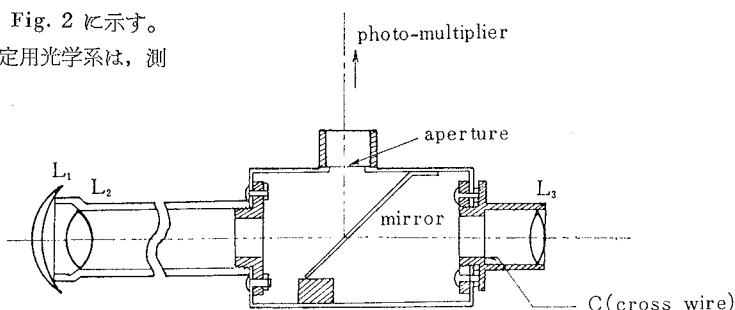


Fig. 3 A detailed schetch of the instrument for the Intensity-Voltage measurement.

光電子増倍管の受光面には回折スポットの光だけが達するように。光電子増倍管でこの光による光電子を増倍し測定する。なお用いた光電子増倍管は浜松テレビ製 HTV 931A で、光電子増倍管へ印加した陽極加速電圧 1150V は Fluke 電源<sup>9)</sup> を利用した。光電子増倍管からの出力を  $\mu\mu$  アンメーターで増幅し、出力を X-Y

レコーダのY軸へ、そしてX軸には入射電子の加速電圧を  $\frac{1}{10}$  に分圧して入れた。以上に述べた装置を用いて行なった実験結果を次に示す。

#### 4. 実験結果と検討

空气中劈開した KCl, MgO の (100) 面、及びそれ

に電子衝撃、熱処理を加えた面からの (00) ビームの I-Vカーブを Fig. 4 から Fig. 9に示す。

まず、空气中劈開した KCl 清浄 (100) 面についてその (00) ビームの I-Vカーブに於ける各ピークの反射の次数  $n$  を決める際に Inner-Potential (V.) を考

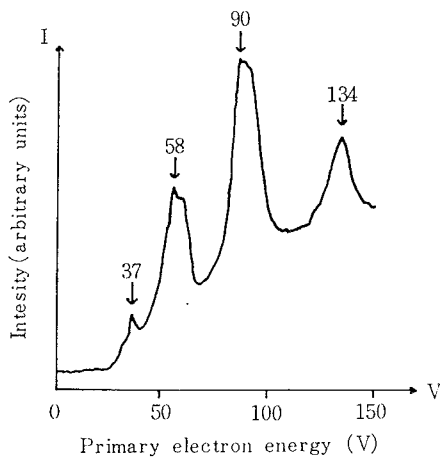


Fig. 4 The intensity of the (00) diffraction beam as a function of a primary electron energy for an air cleaved fresh (100) face of one KCl sample. The sample was rotated  $7^\circ$  about the  $[100]$  direction from normal incidence of the electron beam.

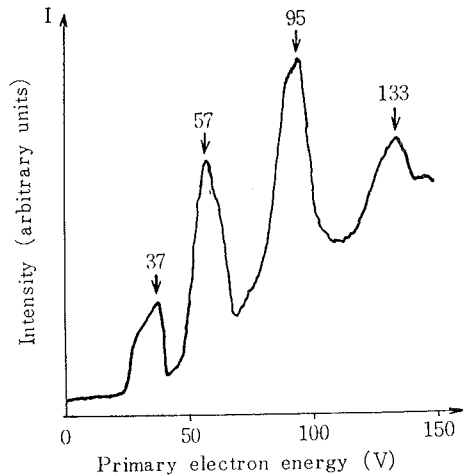


Fig. 6 The I-V curve of the (00) diffraction beam for an air cleaved (100) face of KCl sample which was electron bombarded by 800eV incident electron for 6 hours. The sample was rotated  $8^\circ$  about the  $[100]$  direction from normal incidence of the electron beam.

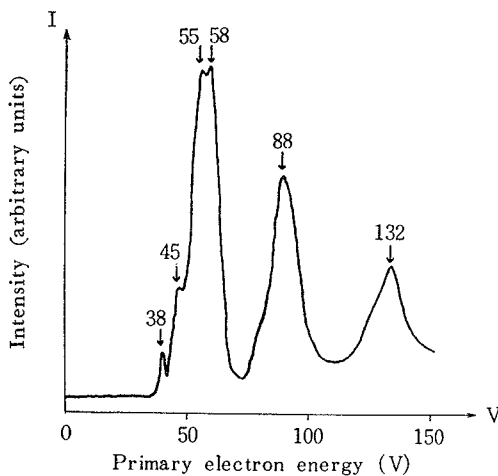


Fig. 5 The I-V curve of the (00) diffraction beam for an air cleaved fresh (100) face of another KCl sample. The sample was rotated  $3^\circ$  about the  $[100]$  direction from normal incidence of the electron beam.

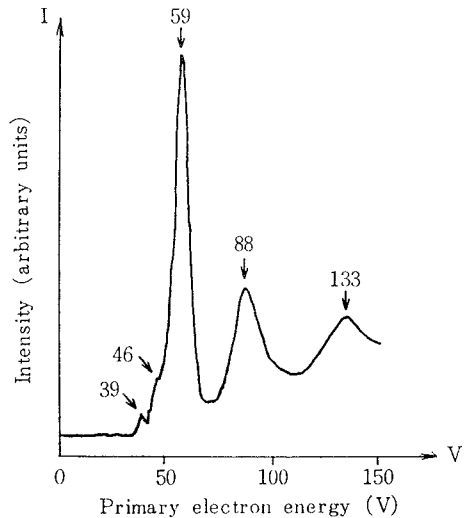


Fig. 7 The I-V curve of the (00) diffraction beam for the sample of Fig. 6 which was annealed at  $300^\circ\text{C}$  for 6 min. after Fig. 6 experiment. The sample was rotated  $4^\circ$  about the  $[100]$  direction from normal incidence of the electron beam.

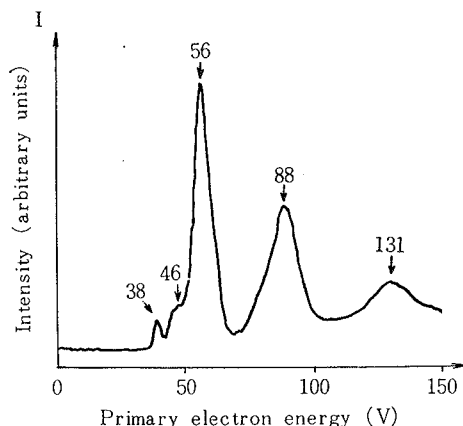


Fig. 8 The I-V curve of the (00) diffraction beam for an air-cleaved (100) KCl face which was electron bombarded by 800eV incident electron for 20 min. and then annealed at 300°C for 1 hour. The sample was rotated 4° about the [100] direction from normal incidence of the electron beam.

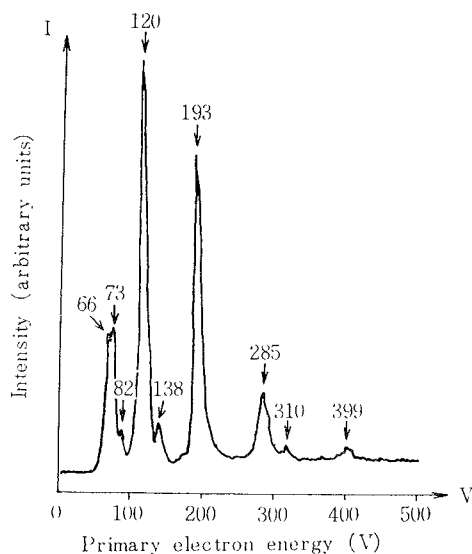


Fig. 9 The I-V curve of the (100) diffraction beam for an air-cleaved MgO (100) face whose surface was annealed at 300°C for 40 min. The sample was rotated 11° about the [100] direction from normal incidence of the electron beam.

慮せねばならないが,  $V_0$  は Bragg の回折条件から次のように与えられる。

$$V_0 = V - \frac{150.4 n^2}{(2d)^2}, \quad (5)$$

ここで  $d$  は格子面間隔であり,  $V$  は加速電圧である。この式を用いて  $V_0$ ,  $n$  を同時に決めることは不可能であるが,  $V_0$  は  $0 > V_0 > -15$  V の値を持っていることが予め知られている<sup>9)10)11)</sup>。格子定数  $d$  については温度の上昇と共に増加し, またバルクの格子定数と表面のそれとは異なるが, 我々の実験では熱処理や電子衝撃を受けたサンプルも受けていないサンプルも存在するピークの位置は変わらず, そして測定は室温で行なったのでここでは 25°C におけるバルクとしての値 ( $d = 6.2929 \text{ \AA}$ )<sup>12)</sup> を用いる。したがって,

$$V_0 = V - 0.949n^2, \quad (6)$$

となる。今, 空气中劈開した KCl の (100) 面からの各ピーク Fig. 4 と Fig. 5 についてその反射次数  $n$  と Inner-Potential  $V_0$  を求め, その結果を Table I に掲げる。以前にも述べた  $V_0$  の範囲<sup>9)10)11)</sup> のうちで一応  $0 > V_0 > -10$  V の値をもつ  $V_0$  の値の所に○印をつけた。そしてそれに対応する  $n$  の値を採用する。Table I 内の 30 V, 38 V, 45 V, 55 V, 59 V, 63 V, 89 V, 95 V, 132 V の各ピークに対し, それぞれ対応する  $n$  として,  $6, 6\frac{1}{2}, 7\frac{1}{2}, 8, 8\frac{1}{4}, 10, 10\frac{1}{4}, 12$  が得られた。このように  $n$  が整数次のピークの他に  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$  といった分数次のピークが観察された。これは理論のところで仮定したモデルを使うと, 同等な格子面間距離  $D$ , 隣接格子面間距離  $d^*$  とする周期的な原子配列をしている結晶を考えた場合は  $d/D$  の整数倍の分数次オーダーピークが現われることが示されている<sup>4)</sup> 空气中劈開した KCl (100) 面が,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4}$  といった分数次オーダーのピークを示すということはその表面が Fig. 1c に示するような超構造を示すものと考えられる。

さて(A) 電子衝撃を受けたサンプルは Fig. 6 に, (B) それを 290°C で熱処理したサンプルは Fig. 8 に, (C) 空气中劈開した新しい面は Fig. 4 と Fig. 5 にそれぞれ示しているが, (A) の場合を除いて大体常に  $38 \pm 1$  V,  $45 \pm 1$  V,  $59 \pm 1$  V,  $89 \pm 1$  V,  $132 \pm 1$  V の 5 つのピークは観測できている。(A) のサンプルは, 加速電圧 800 V

\* このような NaCl 型結晶の場合には, メタルから次のメタル金属迄の格子面間隔を  $d$  ととっている。

**Table I Inner Potential for the n-th order peak from the (00) diffraction beam for an air cleaved (100) KCl face is calculated by inserting the experimental results of Fig. 4 and Fig. 5 into eq. (4) where  $d$  is assumed  $6.29\text{\AA}^{(12)}$  and  $V_0$  is assumed between 0 and  $-15V_0^{(9)(10)(11)}$  Especially  $V_0$  is circled when it exists between 0 and  $-10V_0^{(9)(11)}$**

$n \backslash V$	30	38	45	55	59	63	89	95	132
6	- 4.2○								
$6\frac{1}{2}$	-10.5	- 2.1○							
7	-16.5	- 8.5○	- 1.5○						
$7\frac{1}{2}$		-15.4	- 8.4○						
$7\frac{3}{4}$		-19.0	-11.9	- 2.0○					
8			-15.7	- 5.7○	- 1.7○				
$8\frac{1}{4}$			-19.6	- 9.6○	- 5.6○				
$8\frac{1}{2}$				-13.6	- 9.6○	- 5.6○			
10							- 5.9○		
$10\frac{1}{2}$							-10.7	- 4.7○	
12									- 4.6○

の LEED Gun で約6時間にわたる電子衝撃を受けており、この LEED 像はかなりぼやけていた。このことから表面はかなり破壊されているものと思われるが、他の比較的清浄と思われる (B), (C) の場合の上記の5つのピークの近くに broad ながらもピークの内容は見られた。Fig. 4 から Fig. 8 までのピークの形状に注意すると以下のことがわかる。(A) (B) 処理のサンプルのピークは全て単一であるが (C) の清浄なサンプル表面では59V付近、89V付近でいくつかのピークが分れて見られた。この事は (C) のサンプルでは結晶表面の対称性が複雑で、Fig. 1c に示したような4枚周期の超構造を形成しているものと考えられる。電子衝撃を加えた後の (A) のサンプルでも、それを熱処理した (B) のサンプルでも I-Vカーブは単一のピークだけであるので清浄な表面に比べて超構造の存在する確率は少ない。

また MgO の (100) 面からの (00) ビームの I-Vカーブを Fig. 9 に示す。MgO は表面の非常に安定な物質で電子衝撃による LEED 像のぼやけは観察されなかった。Fig. 9 に示す MgO の I-Vカーブは熱処理 (300°C, 40分) を経た清浄な表面であるが、それに

もかわらず多くの分数次オーダーのピークが Table II に示すように観測されている。この結果も KCl 清浄面と非常によく似た結果を示しており、KCl, MgO の清浄表面は Fig. 1c に示すような超構造を示すのではないかと考えている。なお、すべてのサンプルは測定までに超高真空中で150°C以下、10時間のベーキングを経ているが、これはサンプル熱処理約300°Cにくらべて非常に低いために KCl (100) 面でもその熱処理を受けないで超格子構造は観測されていると考えられる。また、空气中劈開した各サンプルの結晶表面における不純物は、オージェ電子分光測定<sup>13)</sup>によっても観測されなかった。

## 謝 辞

この研究を遂行するにあたって、電子工学科加藤教授よりいろいろ貴重な御助言をいただいた。そして、電気工学科小林助教授より X-Y レコーダを借用し、電子工学科松浦助教授、小西助手より  $\mu\mu$  アンメーターをお借りした。筆者らはここに深く感謝いたします。

Table II Inner potential for the n-th order peak from the (00) diffracton beam for an air cleaved (100) MgO face is calculated by inserting the experimental results of Fig. 9 into eq. (4) where d is assumed  $4.87\text{\AA}^{12)}$  and  $V_0$  is assumed between 0 and  $-15V_0^{9)10)11)}$  Especially  $V_0$  is circled when it exists between 0 and  $-10V_0^{9)11)}$

n \ V	66	73	82	120	138	193	285	310	399
$6\frac{3}{4}$	- 6.2○								
7	-11.8	- 4.7○							
$7\frac{1}{2}$		-16.2	- 7.2○						
$7\frac{3}{4}$			-13.2						
9				- 8.4					
$9\frac{1}{2}$					- 5.1○				
$9\frac{3}{4}$					-12.7				
$11\frac{1}{4}$						- 7.6○			
$11\frac{1}{2}$						-16.6			
$13\frac{1}{2}$							- 3.9○		
$13\frac{3}{4}$							-14.7		
14								- 0.7○	
$14\frac{1}{8}$								- 6.2○	
$14\frac{1}{4}$								-11.9	
16									- 6.8○

# 参 考 文 献

- 1) J. J. Lander ; Prog. Solid State Chem. 2 (1965).
- 2) G. A. Somorjai ; The Structure and Chemistry of Solid Surface (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969).
- 3) T. E. Gallon, H. Tokutaka, I. G. Higginbotham and M. Prutton; Surface Sci. 21, 224 (1970).
- 4) J. J. Lander; Prog. Solid State Chem.2, 26 (1965).
- 5) R. L. Gerlach and T. N. Rhodin ; Surface Sci. 8, 1 (1967).
- 6) 日電バリオン K. K.,東京都 港区麻布飯倉 3—13.
- 7) 浜松テレビ K.K., 静岡県浜松市市野町1126—1.
- 8) John Fluke MFG. Co., Inc ; P. O. Box 7428 Seattle Washington 98133.
- 9) I. Marklund and S. Andersson ; Surface Sci. 5, 197 (1966).
- 10) E. G. McRae and C. W. Caldwell, Surface Sci. 2, 509 (1964).
- 11) J. B. Pendry ; J. Phys. C 2, 1215 (1967).
- 12) R. W. G. Wyckoff ; Crystal Structures 1, (John Wiley & Sons, Inc., New York 1963).
- 13) 西守克己, 徳高平蔵, 足立純一, 高原博道, 奥井勇 ; 鳥取大学工学部研究報告, 第3巻, 第2号, p99 (1973).